

Priority  
D. Bell #3  
3/27/01  
PATENT  
P56289



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Jong-Seo CHOI *et al.*

Serial No.: *To Be Assigned*

Examiner: *To Be Assigned*

Filed: 10 January 2001

Art Unit: *To Be Assigned*

For: CATHODE MATERIAL FOR ELECTRON BEAM APPARATUS

**CLAIM OF PRIORITY  
UNDER 35 U.S.C. §119**

The Assistant Commissioner  
of Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application, Korean Priority No.963/2000 filed in Korea on 10 January 2000 and filed in the U.S. Patent and Trademark Office on 10 January 2001 is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Robert E. Bushnell  
Reg. No.: 27,774  
Attorney for the Applicant

1522 "K" Street, N.W., Suite 300  
Washington, D.C. 20005  
(202) 408-9040

Folio: P56289  
Date: 1/10/01  
I.D.: REB/nb

JCC675 U.S. PRO  
09/756865  
  
01/10/01

**KOREAN INDUSTRIAL  
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

Application Number: Patent Application No. 00-963

Date of Application: 10 January 2000

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

10 May 2000

**COMMISSIONER**

JG675 U.S. PTO  
09/756865  
01/10/01

대한민국특허청  
KOREAN INDUSTRIAL  
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 963 호  
Application Number

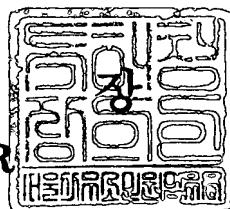
출원년월일 : 2000년 01월 10일  
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s)

2000년 05월 10일

특허청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2000.01.10
【국제특허분류】	H01J
【발명의 명칭】	전자빔 장치용 음극 물질
【발명의 영문명칭】	Cathode material for electron beam device
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	권석홍
【대리인코드】	9-1998-000117-4
【포괄위임등록번호】	1999-050353-7
【대리인】	
【성명】	이상용
【대리인코드】	9-1998-000451-0
【포괄위임등록번호】	1999-050354-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최종서
【성명의 영문표기】	CHOI, Jong Seo
【주민등록번호】	630816-1121015
【우편번호】	442-390
【주소】	경기도 수원시 팔달구 신동 575번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이혁복
【성명의 영문표기】	LEE, Hyek Bok
【주민등록번호】	690131-1243111

【우편번호】	442-390
【주소】	경기도 수원시 팔달구 신동 575번지
【국적】	KR
<b>【발명자】</b>	
【성명의 국문표기】	주규남
【성명의 영문표기】	JOO,Kyu Nam
【주민등록번호】	640930-1055615
【우편번호】	442-390
【주소】	경기도 수원시 팔달구 신동 575번지
【국적】	KR
<b>【발명자】</b>	
【성명의 국문표기】	김윤창
【성명의 영문표기】	KIM,Yoon Chang
【주민등록번호】	690811-1350311
【우편번호】	442-390
【주소】	경기도 수원시 팔달구 신동 575번지
【국적】	KR
<b>【심사청구】</b>	
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 권석희 (인) 대리인 이상용 (인)
<b>【수수료】</b>	
【기본출원료】	12 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	3 항 205,000 원
【합계】	234,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 전자빔 장치용 음극 물질을 제공한다. 상기 음극 물질은 세륨그룹의 희토류 금속 0.5 내지 9.0중량%, 텉스텐 및/또는 레늄 0.5 내지 15.0중량%, 탄소 0.5 내지 10중량% 및 나머지량의 이리듐을 포함하는 합금인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 음극 물질은 가소성이 우수하여 작은 크기의 에미터를 제조하기 용이할 뿐만 아니라 전자방출능력이 크며, 작동온도가 낮아 장수명을 가지므로 전자빔 장치의 음극 물질로 유용하다.

**【대표도】**

도 1

### 【명세서】

#### 【발명의 명칭】

전자빔 장치용 음극 물질{Cathode material for electron beam device}

#### 【도면의 간단한 설명】

도 1은 세륨, 텉스텐, 탄소 및 이리듐으로 이루어진 4원합금을 이용하여 제조된 에미터에 있어서, 탄소의 함량 변화에 따른 에미터의 작동온도를 도시한 그래프이고,

도 2는 세륨, 텉스텐, 탄소 및 이리듐으로 이루어진 4원합금을 이용하여 제조된 에미터에 있어서, 카본의 함량 변화에 따른 에미터의 수명을 도시한 그래프이다.

#### 【발명의 상세한 설명】

#### 【발명의 목적】

#### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <3> 본 발명은 전자빔 장치용 음극 물질에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 음극선관과 같은 진공 전자빔 장치의 전자방출원으로 사용되는 음극 물질에 관한 것이다.
- <4> 현재 사용되고 있는 음극선 시스템은 필라멘트에 의해 간접적으로 가열되는 산화물 음극에 의한 전자방출 시스템에 주로 기초하고 있다. 그러나, 이들은 전자방출능력에 한계가 있어  $1A/cm^2$  이상의 전류밀도를 방출하기 어렵다.
- <5> 또한, 산화물 음극은 깨지기 쉽고 장착되는 금속기재에 대한 접착력이 낮으므로 이러한 타입의 음극을 구비한 음극선 장치의 수명은 짧아지게 된다. 예를 들어, 칼라 수상관의 3개 산화물 음극중 하나만 손상되어도 비싼 전체 장치가 고장나게 되는 것이다.
- <6> 이러한 이유 때문에 전술한 산화물 음극의 단점이 없는 고성능 금속 음극을 음극선

장치에 적용하려는 시도가 활기를 띠게 되었다.

<7> 예를 들어, 란타늄 헥사보라이드( $\text{LaB}_6$ )에 기초한 금속 음극은 산화물 음극에 비하여 강도가 크고 더 높은 전자방출 능력을 갖는 것으로 알려져 있는데, 헥사보라이드의 단결정 음극은  $10\text{A}/\text{cm}^2$  정도의 높은 전류밀도를 방출할 수 있다. 그러나, 란타늄 헥사보라이드 음극은 수명이 짧기 때문에 음극 유니트의 대체가 가능한 일부 진공전자장치에만 사용되어 왔다. 란타늄 헥사보라이드 음극의 수명이 짧은 이유는 히터의 구성물질과의 높은 반응성에 기인한 것으로서, 란타늄 헥사보라이드가 히터의 구성물질, 예를 들어 텅스텐과 접촉하여 많은 깨지기 쉬운 화합물을 형성하기 때문이다.

<8> 미국 특허 제4137476호에는 이러한 반응 가능성을 제거하기 위하여 란타늄 헥사보라이드와 히터의 바디(body) 사이에 다른 배리어(barrier)층을 형성시킨 음극이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법에 의하면 음극 생산비용이 상당히 증가하며 음극의 수명을 크게 개선하기도 어렵다.

<9> 또한, 고전자방출 비밀도(specific density)를 갖는 물질로서, 이리듐과 소량의 세륨그룹(란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨)의 희토류 금속으로 이루어진 합금(S.E. Rozhkov et.al 'Work function of the alloy of Iridium with Lanthanum, Cerium, Praseodymium, Neodymium, Samarium', Journ. Radiotekhnika I electronica, 1969, v.14, No5, p.936-analogue)이 알려져 있다.

<10> 그러나, 이 합금은 음극작동 과정에서 활성성분이 음극 표면으로 이동되는 속도가 감소하는 특성을 가지므로 시간이 지남에 따라 일함수가 빠르게 증가하며 음극의 전자방출 성질 및 이온 충격에 대한 음극의 저항성이 감소한다. 또한, 이 2원합금은 깨지기 쉬우므로 이 물질로 음극 유니트를 제조하기가 쉽지 않으며, 용점이 낮아서 고온작동이 곤

란하다. 따라서, 이 합금은 장수명 및 작동 안정성이 요구되는 전자장치에 적용하기에는 적당치 않다.

<11> 소비에트 연방 공화국 특허 제616662호에는 이리듐, 세륨 및 하프늄의 3원합금으로 이루어진 음극물질이 개시되어 있다. 이 음극 물질은 우수한 방출 안정성 및 가소성을 가지나 융점이 낮아서 고온 작동이 요구되는 전자장치에는 적용될 수 없다.

<12> 또한, 러시아 연방 특허 제2052855호에는 음극 물질로서 이리듐, 란타늄 또는 세륨, 텉스텐 및/또는 레늄으로 이루어진 합금을 개시하고 있다. 이 특허에서는 텉스텐 또는 레늄을 합금에 포함시키므로써 음극의 수명을 개선하였으나, 텉스텐 또는 레늄은 깨지기 쉬운 성질을 갖고 있으므로 이를 포함하는 합금 음극 또한 깨지기 쉽고 전자방출 능력도 감소된다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여, 전자방출능력이 우수할 뿐만 아니라 수명 및 기계적 성질이 향상된 전자빔 장치의 음극 물질을 제공하는데 있다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<14> 상기 과제를 달성하기 위하여 본 발명에서는 세륨그룹의 희토류 금속 0.5 내지 9.0 중량%, 텉스텐 및/또는 레늄 0.5 내지 15.0중량%, 탄소 0.5 내지 10중량% 및 나머지량의 이리듐을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자빔 장치의 음극 물질을 제공한다.

<15> 이하에서는 본 발명에 따른 전자빔 장치의 음극 물질 및 그 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명하고자 한다.

<16> 본 발명의 음극 물질은 이리듐, 세륨그룹의 희토류 금속으로 이루어진 음극물질에 소정량의 텉스텐 및/또는 레늄과 탄소를 도입하므로써 전자방출 특성 및 기계적 성질이 동시에 증대된다. 즉, 본 발명의 음극물질인 4원합금에 있어서, 탄소는 낮은 전자방출온도에서 높은 전자방출능력을 유지하면서 합금의 일함수를 낮출 뿐만 아니라 합금의 가소성을 증대시키는 역할을 한다. 따라서 탄소를 포함하는 본 발명의 합금으로부터 에미터가 작은 크기로 용이하게 제조될 수 있으며 헤이터에도 쉽게 결합될 수 있다. 한편 텉스텐 또는 레늄을 합금에 도입하므로써 합금의 용점을 높일 수 있다.

<17> 본 발명의 음극 합금은 세륨그룹의 희토류 금속 0.5 내지 9.0중량%를 포함한다. 세륨그룹의 희토류 금속 함량이 0.5중량% 미만이면 활성성분인 세륨그룹의 희토류 금속의 결핍으로 인해 음극의 수명이 단축되며 9.0중량%를 초과하면 전자방출특성이 낮은 Ir<sub>2</sub>Ce 또는 Ir<sub>2</sub>La과 같은 화합물을 음극표면에 형성하는 문제점이 있다. 여기에서 상기 세륨그룹의 희토류 금속은 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 사마륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

<18> 본 발명의 음극 합금은 텉스텐 및/또는 레늄 0.5 내지 15.0중량%를 포함한다. 텉스텐 및/또는 레늄의 함량은 합금의 가소성 및 전자방출능력이 저하되지 않는 한도내에서 선택되는데, 그 함량이 0.5중량% 미만이면 합금의 용점이 저하되어 음극의 고온작동이 곤란하고 함량이 15.0중량%를 초과하면 음극의 전자방출능력 및 가소성이 저하되는 문제점이 있다.

<19> 또한, 본 발명의 음극 합금은 탄소 0.5 내지 10중량%를 포함한다.

<20> 세륨그룹의 희토류 금속, 텉스텐 및/또는 레늄 및 이리듐으로 이루어진 3원합금에 탄소를 본 발명에 따른 함량으로 포함시키면 전자방출성질 및 기계적 성질을 모두 향상

시킬 수 있다. 탄소의 함량이 0.5중량% 미만이면 작동온도가 증가하여 음극의 수명 개선 효과가 미미하고 합금의 깨짐성(brittleness)도 증가하며, 함량이 10중량%를 초과하면 상대적으로 이리듐의 함량이 감소하므로써 합금의 전자방출특성이 저하되며 합금의 융점 또한 낮아진다. 하프늄의 함량은 2 내지 5중량%인 것이 바람직하다.

<21> 이하에서는, 본 발명에 따른 4원합금의 제조방법을 예를 들어 상세히 설명한다.

<22> 먼저, 챔버내의 불순한 가스를 제거하기 위해 잉고트(ingot)의 용해전 게터링(gettering)을 실시한다. 이어서, 이리듐과 세륨을 아르곤 아크로(argon-arc furnace)에서 용해시킨다. 이 때, 이리듐과 세륨의 비중차이가 상당히 커서 금속간 화합물을 형성하기 어려우므로 가열도중 용융체를 몇번씩 뒤집어서 양 금속이 잘 반응하도록 한다. 그런 다음, 탄소를 분말상태로 하여 용해된 텉스텐에 첨가하여 소결시킨다. 이어서, 상기 제조된 세륨 및 이리듐의 합금과 텉스텐 및 탄소의 합금을 함께 용해시킨다. 이 때 금속의 용해과정 도중 2 ~ 3회 게터링(gettering)을 더 실시할 수 있다. 이와 같이 4원합금의 각 구성요소를 함께 용해시키지 않고 상기와 같이 각각의 이원합금을 제조한 후 이를 다시 혼합용해시키는 이유는 본 발명에 따른 4원합금의 화학적 및 미세구조적 균일성을 향상시키기 위해서이다.

<23> 상기 4원합금의 혼합용해 과정을 마친 잉고트는 그 내부에 잔류가스나 CeO가 존재 할 가능성이 많으므로, 등근 보트모양의 바닥면을 갖는 아크로 벽면에 잉고트를 비스듬이 세운 다음, 아크방전을 잉고트의 모서리에 실시한다. 이 과정에서 잉고트는 부분적으로 용해되면서 그 용해액이 아크로 중앙으로 흘러내리게 되는데, 이 때, 잉고트 내부의 가스와 CeO가 제거된다.

<24> 이어서, 가스 등이 제거된 잉고트를 재용해시킨 후, 크랙(crack)이 발생하지 않도록

록 천천히 냉각하여 잉고트 내부의 그레인 크기를 조절하므로써 전자방출능력을 향상시킨 잉고트를 제조한다.

<25> 본 발명은 하기의 실시예를 참고로 더욱 상세히 설명되며, 이 실시예가 본 발명을 제한하려는 것은 아니다.

<26> 실시예 1

<27> 먼저, 잉고트(ingot)의 용해전에 챔버에 대해 게터링(gettering)을 실시하였다. 이어서, 아르곤 아크로(argon-arc furnace)에서 세륨 9g을 텅스텐 전극을 통하여 120A의 전류로 용해시킨 후, 이리듐 80.5g을 180A의 전류로 용해시켰다. 이 때, 가열 도중 용융체를 몇번씩 뒤집어서 양 금속이 잘 반응하도록 하였다. 그런 다음, 텅스텐 0.5g을 아크로에서 용해시키고 탄소 분말 10g을 첨가하여 소결시켰다. 이어서, 상기 제조된 세륨 및 이리듐의 합금과 탄소 및 텅스텐의 합금을 함께 용해시켰다. 이 때, 가열 도중 용융체를 몇번씩 뒤집어서 4가지 금속이 서로 잘 반응하도록 하였다.

<28> 이렇게 얻은 상기 4원합금 잉고트를 등근 보트 모양의 바닥면을 갖는 아크로 벽면에 비스듬이 세운 다음, 아크방전을 잉고트의 모서리부터 실시하여 용해시켜 가스 등을 제거하였다. 이어서, 가스 등이 제거된 상기 잉고트를 재용해시킨 다음, 크랙(crack)이 발생하지 않도록 천천히 냉각하여 세륨 9.0중량%, 텅스텐 0.5중량%, 탄소 10중량% 및 나머지량의 이리듐으로 이루어진 4원합금을 제조하였다.

<29> 이어서, 상기 4원합금을 이용하여 에미터를 제조하였다.

<30> 실시예 2

<31> 세륨 5.0g, 텅스텐 10.0g, 탄소 5.0g 및 80g의 이리듐을 사용하여 세륨 5.0중량%,

텅스텐 10.0중량%, 탄소 5.0중량% 및 나머지량의 이리듐으로 이루어진 4원합금을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에미터를 제조하였다.

<32> 실시예 3

<33> 세륨 6g, 텅스텐 5g, 탄소 3g 및 86g의 이리듐을 사용하여 세륨 6중량%, 텅스텐 5중량%, 탄소 3중량% 및 나머지량의 이리듐으로 이루어진 4원합금을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에미터를 제조하였다.

<34> 실시예 4

<35> 세륨 0.5g, 텅스텐 15.0g, 하프늄 0.5g 및 84g의 이리듐을 사용하여 세륨 0.5중량%, 텅스텐 15.0중량%, 탄소 0.5중량% 및 나머지량의 이리듐으로 이루어진 4원합금을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 에미터를 제조하였다.

<36> 비교예 1

<37> 세륨 5.0중량%, 텅스텐 5.0중량% 및 나머지량의 이리듐을 아르곤 아크로(argon-arc furnace)내에서 용해시킨 후 냉각하여 3원합금을 제조하였다.

<38> 이어서, 상기 3원합금을 이용하여 에미터를 제조하였다.

<39> 상기 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제조된 에미터를 전자방출전류 수신용 양극을 구비한 진공 유리 실린더인 실험용 진공관에 넣어 에미터에서 방출되는 전류밀도 및 작동온도를 측정하여 도 1에 나타내었다. 여기서, 에미터의 온도는 OPPIR-17형 광학 고온계로 실린더의 유리를 통해 광학적으로 측정하였다. 방출전류밀도가 5A/ $\text{cm}^2$  일 때의 온도를 작동온도로 간주하였으며, 작동온도가 낮다는 것은 일함수가 낮음을 의미한다.

<40> 도 1을 참조하면, 본 발명의 4원합금 중의 탄소의 함량이 0중량%(비교예 1)일 때

에미터의 작동온도는 1450°C에 이르나, 탄소의 함량이 증가함에 따라(실시 예 4 및 실시 예 3) 에미터의 작동온도가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 탄소의 함량이 증가함에 따라 합금 표면으로의 세륨의 확산속도가 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 탄소의 함량이 3%를 넘어서면 에미터의 작동온도는 서서히 증가하기 시작하고(실시 예 1 내지 3), 하프늄의 함량이 10중량%를 초과하면 작동온도가 1350°C 이상이 되어 에미터의 수명이 점점 짧아지게 된다.

<41> 특정 온도에서 에미터의 수명은 에미터에 구비된 전자방출물질 표면으로부터 세륨 그룹 희토류 금속의 증발속도에 의해 결정되는데, 에미터의 동작온도가 낮으면 세륨그룹 희토류 금속의 증발속도가 낮아지므로 에미터의 수명은 길어진다(도 2 참조). 따라서, 동일한 전류밀도가 방출될 때 본 발명의 4원합금(Ir-Ce-W-C)을 구비한 에미터의 수명이 3원합금(Ir-Ce-W)의 수명보다 길다는 것을 알 수 있다.

<42> 세륨그룹 희토류 금속의 증발속도는 하기 수학식 1에 따라 계산될 수 있고, 에미터의 수명은 수학식 2에 따라 계산될 수 있는데, 이에 따라 계산된 본 발명의 함량을 갖는 0.6mm × 0.6mm × 0.2mm 크기로 제작한 4원합금을 구비한 에미터의 수명은 15000 ~ 20000 시간으로 나타났다.

<43> <수학식 1>

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-U_g/kT)$$

<45> 산기 수학식 1에서,  $\gamma$ 는 세륨원자의 증발속도이고,  $\gamma_0$ 는 증발계수이고,  $U_g$ 는 합금 표면으로부터의 세륨그룹 희토류 금속원자의 탈착에너지이고,  $k$ 는 볼즈만 상수이고,  $T$ 는 절대온도임.

<46> <수학식 2>

<47>  $t = m / (\gamma \cdot s)$

<48> 상기 수학식 2에서,  $t$ 는 에미터의 수명을 나타내고,  $m$ 은 에미터 내의 세륨그룹 희토류 금속의 질량을 나타내고  $s$ 는 에미터의 면적을 나타냄.

<49> 이러한 수치는 전자빔 장치, 특히 음극선관에서 요구되고 있는 에미터의 수명수치를 만족시키고 있다.

#### 【발명의 효과】

<50> 이상에서 살펴 본 바와 같이, 본 발명에 따른 4원합금은 가소성이 우수하여 작은 크기의 에미터를 제조하기 용이할 뿐만 아니라 전자방출능력이 크며, 작동온도가 낮아 장수명을 가지므로 전자빔 장치의 음극 물질로 유용하다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

세륨그룹의 희토류 금속 0.5 내지 9.0중량%, 텉스텐 및/또는 레늄 0.5 내지 15.0중량%, 탄소 0.5 내지 10중량% 및 나머지량의 이리듐을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자관용 음극 물질.

**【청구항 2】**

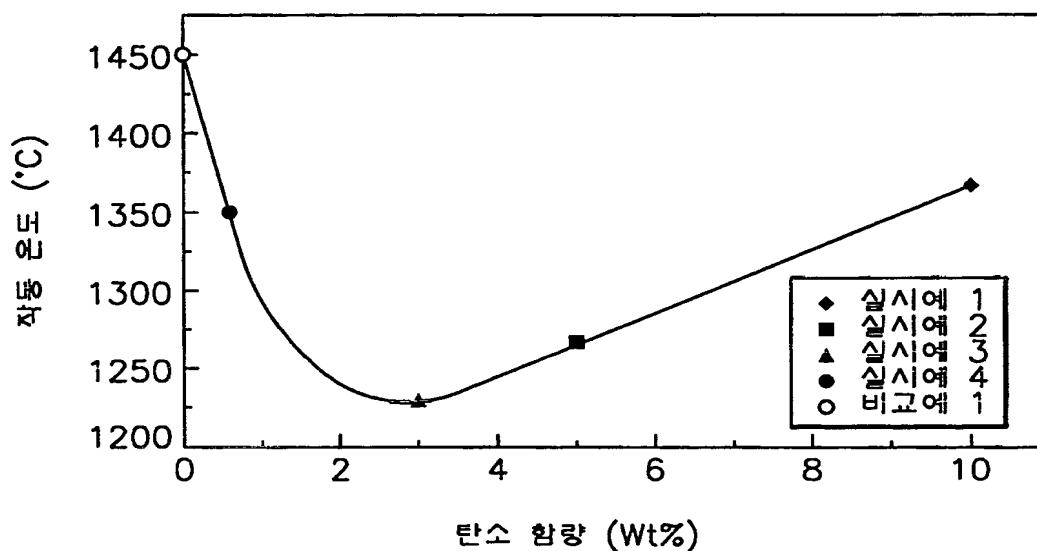
제1항에 있어서, 상기 세륨그룹의 희토류 금속은 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 사마륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느하나 이상임을 특징으로 하는 전자관용 음극 물질.

**【청구항 3】**

제1항에 있어서, 상기 탄소의 함량이 2 내지 5중량%인 것을 특징으로 하는 전자관용 음극 물질.

## 【도면】

【도 1】



【도 2】

